

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502560

第3部第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月16日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 133/08	J D B	7442-4 J	
7/02	J J W	6904-4 J	
	J K F	6904-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-511862  
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)12月21日  
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)6月30日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 1 1 1 5 6  
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 3 1 4 8  
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)7月8日  
 (31) 優先権主張番号 8 1 6 , 5 9 3  
 (32) 優先日 1991年12月31日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニフ  
 アクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、  
 セントポール、ポスト オフィス ボック  
 ス 33427、スリーエム センター (番地  
 なし)  
 (72) 発明者 エバーアーツ、アルバート アイ、  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、  
 セントポール、ポスト オフィス ボック  
 ス 33427 (番地なし)  
 (74) 代理人 弁護士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤

## (57) 【要約】

本発明は、低級アルキルアクリレートと、高級アルキルアクリレートと、少なくとも1種の極性モノマーと、架橋剤とを含んで成る、永久再剥離型低溶融粘度アクリル系感圧接着剤に関する。

1. A)アルキル基の炭素原子数が12~26個である高級アルキルアクリレート約10~約50重量%；

B)アルキル基の炭素原子数が4~12個である低級アルキルアクリレート約50~約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；

C)前記高級アルキルアクリレート及び低級アルキルアクリレートと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマー；並びに

D)実質的な接着剤の移行を防止するための十分な凝集強さを接着剤に付与する十分量の架橋剤；

を含有して成り、室温では実質的に粘着性を示すアクリル系感圧接着剤。

2. 前記極性モノマーが高極性である、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

3. 前記極性モノマーが、カルボン酸、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲2に記載の感圧接着剤。

4. 前記極性モノマーが中極性である、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

5. 前記極性モノマーが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ハロゲン化ビニル、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルメタクリレート、N-ビニルラクタム及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲4に記載の感圧接着剤。

6. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が13~26個の炭素原子を有する、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

群より選ばれた、請求の範囲11に記載の感圧接着剤。

13. 前記高級アルキルアクリレートのアルキル基が13~26個の炭素原子を有する、請求の範囲9に記載の感圧接着剤。

14. 前記架橋剤が、多官能性アジリジンアミド、多官能性アクリレート、金属イオン、多官能性メタクリレート、炭素置換ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、シラン、多官能性イソシアネート及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲3に記載の感圧接着剤。

7. 前記架橋剤が、多官能性アジリジンアミド、多官能性アクリレート、金属イオン、多官能性メタクリレート、炭素置換ハロメチル-エートリアジン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、シラン、多官能性イソシアネート及びモノエチレン系不飽和芳香族ケトンから成る群より選ばれた、請求の範囲1に記載の感圧接着剤。

8. a)アルキル基の炭素原子数が12~26個である高級アルキルアクリレート約10~約50重量%；

b)アルキル基の炭素原子数が4~12個である低級アルキルアクリレート約50~約90重量%；

(但し、前記高級アルキルアクリレートと低級アルキルアクリレートとのアルキル基が同時に12個の炭素原子を有することはない)；

c)前記高級アルキルアクリレート及び低級アルキルアクリレートと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマー；並びに

d)実質的な接着剤の移行を防止するための十分な凝集強さを接着剤に付与する十分量の架橋剤；

を含有して成る接着剤組成物を少なくとも一つの面に担持している接着剤被覆シート材料。

9. 前記極性モノマーが高極性である、請求の範囲8に記載の感圧接着剤。

10. 前記極性モノマーが、カルボン酸、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル及びこれらの混合物から成る群より選ばれた、請求の範囲9に記載の感圧接着剤。

11. 前記極性モノマーが中極性である、請求の範囲10に記載の感圧接着剤。

12. 前記極性モノマーが、ヒドロキシアルキルアクリレート、ハロゲン化ビニル、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルメタクリレート、N-ビニルラクタム及びこれらの混合物から成る

## 明細書

### 再剥離型低粘度アクリル系感圧接着剤

#### 発明の分野

本発明は、永久再剥離型低粘度アクリル系感圧接着剤に関する。詳細には、本発明は、低級アルキルアクリレート、高級アルキルアクリレート、極性モノマー及び架橋剤を含有して成る接着剤に関する。

#### 発明の背景

接着が予測でき、支持体を損なうことなく長期間にわたり各種の支持体から繰り返し剥がすことができる素材に付着した再剥離型感圧接着剤(PGA)には数多くの産業上の用途がある。例えば、マスキングテープ、剥離可能なラベルや事務用ノート、保護フィルム及び医療用テープなどはどれも金属、紙、プラスチック、皮膚などにそれぞれ素早く付着しなければならぬが、同時にまた、特定の支持体表面に損傷を与えたり接着剤を残存させたりすることなくこつした様々な支持体からスムーズに剥がれることが必要である。

理想的には、支持体に依存して、再剥離型接着剤は、所望の支持体へ接着剤を素早く固定するのに十分な粘着性(または迅速粘着性)を提供し、また接着剤を除去する際に表面に損傷を与えない十分な剥離強さを提供し、しかも支持体への接着剤の移行を制御するのに適当な凝集強さを示すことが必要である。時間と共に望ましくない剥離強さの増大をもたらす過程である表面での接着剤の常流を制御するために、凝集強さを制御する必要がある。こうした感圧接着剤の特性、特に再剥離型接着剤の特性のバランスをとることが配合者にとって困難なことになっている。

米国特許第3,691,140号明細書(Silver)は、第一の支持体に付着していたものが第二の支持体に移着した場合に第一支持体または第二支持体を剥離させることなく第二支持体から容易に剥がすことができる、中空の、元素粘着性である感圧接着剤微小球を使用することについて記載している。微小球接着剤は、高い粘着性を示すが、このような第二支持体の接着面へ移行する傾向がある。

米国特許第5,045,588号明細書(Delgado)は、ユニークな形態によって、中空のアクリレート系微小球をベースにした「修繕性」の接着剤よりも、剥離強さや剪断強度が高く且つ支持体への接着剤移行量が少ない、中空の、元素粘着性である感圧接着剤アクリレート系微小球について記載している。

米国特許第4,595,265号明細書(Essay)は、粘着性の高い接着剤について記載している。記載されている接着剤はアクリレート系であり、粘着性が低く、しかも通常の各種支持体からの剥離性を維持している。Essayは、共重合体接着剤において側鎖が炭素原子4〜12個のアルキルアクリレートに代って極性モノマー（最高3モル%までのアクリル酸などの高極性モノマー）を低濃度で添加し、且つテープの接着剤層を架橋することによって、バランスのとれた必要な低粘着性と高粘着強さを再剥離型接着剤へ付与できることを教示している。Essayの接着剤にまつわる欠点の一つは、硬化する前に紙などの支持体を通して接着剤モノマーが透過する恐れがあることである。こうした透過は、支持体へ損傷を与えるので望ましくはない。

米国特許第4,737,558号明細書(Kellen et al.)は、少数のラジカル重合性光硬化剤（モノエチレン系不飽和芳香族ケトン、最も好ましくは4-アクリロイル-オキシ-ベンゾフェノン）を少なくとも1種のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートへ添

のアルキルアクリレートは4個以上の炭素原子を含有する。第一アルキルアクリレートの混合物を使用する場合、第一アルキルアクリレートは1〜14個の炭素原子を含有することができる。炭素原子の半分は、混合物中に4個以上の炭素原子を含有すべきである。

P S Aを使用する際には、これらの再剥離性と、ホットメルト処理可能な接着剤の熱履歴、経済的及び環境的利点とを組み合わせることも望ましい。今までアクリル系ホットメルトP S Aを開発するために払われてきた努力のほとんどは限定されたものであるが、それは、このような物質が、室温では粘着強さが不十分であるか、または現在の溶融処理装置での高温で使用する場合にさえも粘度が高すぎるからである。上記のように、十分な粘着強さを維持することは、永久再剥離型P S Aを配合する上で重要な因子の一つである。

典型的には、微小球ではないアクリル系ポリマーP S Aの粘着強さは様々な方法で改善することができるが、それぞれの方法には、特にP S Aの溶融粘度を低く維持したい場合には、欠点がある。アクリル系ポリマーの分子量を高くして粘着強さを改善することはできるが、許容できない溶融粘度の上昇も避けられなくなる。多くの接着剤用途において有用な特性である粘着強さを改善するために、アクリル酸などの極性モノマー含有量を増加させてもよい。しかしながら、米国特許第3,068,850号明細書(Ulfich)に記載されているように、極性モノマー含有量を増加させると付着性もさらに増大させてしまう。最後に、接着剤の共有架橋によって粘着強さを高めることができる。共有架橋は、必要とされる粘着強さの増大をもたらすが、溶融処理加工の可能性を排除してしまう。

米国特許第4,554,324号明細書(Russan et al.)は物理的架橋について記載している。Russanらは、アクリレート類に高T<sub>g</sub>高分子量酸化部分をグラフトすることによる軟質アクリレート正鎖の化学架

鎖することによって、粘性流れ、そしてその結果生じる接着性の増大を制御する。P S A配合物の使用について記載している。Kellenらの接着剤は、皮膚用接着剤として配合されており、また時に紙に対しては攻撃的すぎると考えられている。

米国特許第3,635,754号明細書(Beede)は、融点が35度よりも高く且つガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が5度よりも低い、熱感圧型多相感圧接着剤コポリマーの使用について記載している。室温では、接着剤は不粘着性である。その温度では、結晶相または規則相と非規則相または不規則相とが共存する。皮膚温（約35℃）では、コポリマーが粘着性を示すのに十分に非晶性となる。この現象は、接着剤を溶解することによって逆になるので支持体から剥離することができるが、その際、側鎖の結晶化によって、接着剤が支持体へ移行することを妨げるに十分な凝集強さが得られる。

国際特許出願第80/13420号明細書(Stewart et al.)は、所定の温度範囲にわたり粘着性から粘着性へと急速に転換する、感圧感圧型感圧接着剤について記載している。Beedeの多相接着剤と関連し、この温度依存性接着剤もまた、側鎖の結晶化可能なモノマー、とりわけC<sub>12</sub>〜C<sub>18</sub>アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートをはじめとする炭素原子数が10以上の脂肪族脂肪族側鎖を有するようなモノマー、を適量に選定することが重要である。Stewartらは、共重合性モノマーの混合物を使用した場合には、これらの組成物が結晶化可能な側鎖をもったモノマーを50重量%以上含有しなければならないと明記している。しかしながら、室温では、これらの接着剤は実質的に不粘着性となる。

米国特許第4,038,454号明細書(Lehmann et al.)は、第一アルキルアクリレートまたは第一アルキルアクリレートと強硬化剤との混合物のいずれかを含有感圧接着剤について記載している。Lehmannら

性によって粘着強さと、高粘着性と、低粘着強度との必要なバランスをとったホットメルト処理加工可能なアクリレート系P S Aについて記載している。こうしたT<sub>g</sub>の高い部分がガラス状ドメインを提供し、このため、組成物の溶融粘度が著しく上昇することなく接着剤の粘度での粘着強さが向上する。しかしながら、例示されている化合物の側鎖粘着強さは、ほとんどの支持体からの再剥離性に必要な値を上回る傾向がある。

このように、時間と共に粘着性が過剰に増大することなく且つ支持体上に接着剤残留物を付着させたり損傷を与えたりすることなく、各種支持体から剥離させるために配合可能な、バランスのとれた優れた粘着性と、剥離強さと、そして粘着強さを室温で示す再剥離型アクリル系感圧接着剤に対するニーズが存在している。

#### 発明の概要

本発明は、バランスのとれた優れた粘着性と、剥離強さと、そして粘着強さを室温で示す再剥離型アクリル系感圧接着剤を含む。本発明の接着剤は、時間と共に粘着性が過剰に増大することなく且つ支持体上に接着剤残留物を付着させたり損傷を与えたりすることなく、各種支持体から剥離させることができる。

本発明の感圧接着剤は、

a)アルキル基の炭素原子数が12〜28個である少なくとも1種の高極性アルキルアクリレート約30〜約50重量%；

b)アルキル基の炭素原子数が4〜12個である少なくとも1種の低極性アルキルアクリレート約50〜約90重量%；

（且し、前記高極性アルキルアクリレートと低極性アルキルアクリレートとが同時に炭素原子数12個のアルキル鎖を有することはできない）；

c)前記高極性アルキルアクリレート及び低極性アルキルアクリレート

と共重合可能な少なくとも1種の極性モノマー；並びに

(b) 実質的な溶着剤の移行を防止するために十分な融着強さを溶着剤に付与するのに十分な量の架橋剤；を含んで成る。

本発明の感圧接着剤の極性モノマーは、高極性モノマー及び／又は中極性モノマーであることができる。高極性モノマーの場合には最高約5重量%まで、また中極性モノマーの場合には最高約30重量%までを含めることができる。

本発明の好ましい実施態様では、高級アルキルアクリレートは、炭素原子数が13〜26個である炭素基を有する。

本発明はまた、永久再剥離型アクリル系接着剤組成物を造形した感圧接着剤シート及びテープをら提供する。

#### 発明の詳細な説明

本発明の再剥離型低融着粘度アクリル系感圧接着剤は、以下の4成分：(1) アクリル基が約4〜12個の炭素原子を含む少なくとも1種の低級アルキルアクリレート、(2) アクリル基が約12〜26個の炭素原子を含む少なくとも1種の高級アルキルアクリレート、(3) 少なくとも1種の極性モノマー及び(4) 接着剤へ融着強さを付与するのに十分な量の架橋剤、を含んで成る。

本発明の再剥離型低融着粘度感圧接着剤を調製する上で有用な態様または分岐の低級アルキルアクリレートまたはメタクリレートエステルは、アルキル基が約4〜約12個の炭素原子を含む線状または分岐状の非第三アルキルアルコールの一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートエステルである。これらの低級線状及び分岐状アクリレートは、感圧接着剤分野ではよく知られているように、粘着性をもった材料をもたらす粘着特性や低ガラス転移温度といった特性を付与する。本発明に用いられる低級の低級アルキルア

クリレート及びメタクリレートの例として、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-メチルブチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、インドシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらには限定されない。本発明の好ましい低級アクリレート及びメタクリレートエステルには、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが含まれる。

本発明の感圧接着剤を調製する上で有用な高級アルキルアクリレートまたはメタクリレートモノマーは、アルキル基が約12〜約26個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールの一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートエステルである。好ましくは、アルキル基は約13〜約26個の炭素原子を有する。これらのアクリレート及びメタクリレートエステルの長い側鎖は、ポリマーの絡み合い分子量を増大してポリマーの融着強度を促進するものと理論付けられる。本発明で用いられる濃度では、側鎖は強固では実質的な結晶化を起さず、得られるポリマーは非晶質となる。実質的な結晶化が存在すると、物質の弾性率が増加し、感圧接着剤の粘着性を低下させてしまう。これらのアクリレート及びメタクリレートエステルの長いアルキル側鎖はまた接着剤の非極性を増大するため、水素結合、酸-塩基相互作用などの特殊な分子間相互作用が低減され、このような相互作用を受けやすい支持体と接着剤との間に適切な付着性の増大をもたらすことになる。

本発明に用いられる長い側鎖を有するアクリレート及びメタクリレートエステルの例には、ラウリルアクリレート、ラウリルメタ

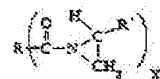
クリレート、イソトリデシルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、n-ヘキサデシルアクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、n-オクタデシルアクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、エイコサニルアクリレート、ヘキサコサニルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらには限定されない。好ましい長い側鎖を有するアクリレート及びメタクリレートには、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、ヘキサコサニルアクリレート、エイコサニルアクリレート及びイソトリデシルアクリレートが含まれる。

本発明の感圧接着剤に用いられる極性モノマーは高極性及び／又は中極性であることができる。極性モノマーは、単独で使用してもよいし、また別の極性モノマーと併用してもよい。

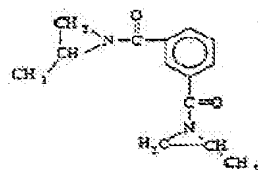
高極性モノマーには、1官能性、2官能性及び多官能性のカルボン酸及び塩、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸及びフマル酸が含まれる。他の適当なモノマーには、シアノアルキルアクリレート、アクリルアミド及びアクアロニトリルが含まれる。

中極性モノマーには、N-ビニルラクタム、例えばN-ビニルピロリドン、ハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルトルエン、スチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はメタクリレートが含まれるが、これらには限定されない。2-ヒドロキシエチルアクリレート及び3-ヒドロキシプロピルメタクリレートが適当な中極性モノマーの例である。

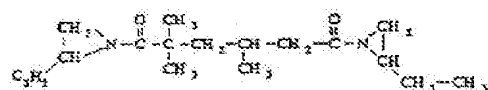
感圧接着剤組成物の融着強さを高めるために架橋剤を添加する。カルボン酸部分を使用した場合には有用な好ましい架橋剤には、以下の一般式で示される多官能性アジリジンアミドが含まれる。



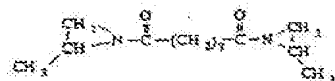
上式中、Rはアルキレン基または芳香族基のいずれかであることができる、またR'は水素またはアルキル基であることができる。適当な多官能性アジリジンアミドには、下式で示される1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)ビス(2-メチルアジリジン)が含まれる。



別の適当な官能性アジリジンアミドは、下式で示される2,2,4,4-リメチルアジリジンビス(2-エチルアジリジン)である。



本発明に使用できるさらに別の多官能性アジリジンアミドは、下式で示される1,1'-アセタオニルビス(2-メチルアジリジン)である。



$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C} \diagup \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \\
 \quad \quad \quad \diagdown \\
 \quad \quad \quad \text{N} \\
 \quad \quad \quad \diagup \\
 \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$

外因誘発ではなにも発現することによって取り入れている米造等  
第4,329,384号(Vesley et al.)、同第4,329,545号(Vesley)及  
び第4,479,261号(Vesley)等特許に記載されているような発色団  
誘発ハロメチルキレートリアジンを示した。さらなる発色団誘発材料

[illegible]

業務の遂行後には、なる処理を要して海外税關對に於て税額を  
受け、本税關の納税額は、いくらかの好ましい税額の税額額を使用  
することが出来る。これらの税額額には、上記のFoster特許明細書  
に記載されているような税額税額額は、メサルー・オートリ・アジヤ・  
Belienの米国特許第4,237,555号明細書に記載されているものを、エ  
チレン系不飽和芳香族化合物、特に、メチル・クロロイレン・オキシベン

本発明の革新的な材料は、その用途に際して、種々な用途の加工法、例えばローラーチーティング、ナイフローチーティング、ホットメルトローチーティングまたは射出成形のいずれを採用して製造されてよい。本発明の材料は、種々な用途はまた、熱処理後の形状やサイズ

の少なくとも片面の少なくとも一部に適用して硬化させることによりP S A塗布シート材料を得ることができる。例えば、本組成物を基材上に配置してテープを形成することができる。或いは、シートへ適用して張圧シートを形成させてもよい。目的によっては、シートの両面に接着剤を塗布できることが好ましい。当業者であれば、新規の接着剤を各種のシートや基材へ適用でき、しかもシートや基材の両面に同時に塗布できることが認識できる。有用な柔軟性基材には、紙、プラスチックフィルム、例えばポリ(プロピレン)、ポリ(エチレン)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリエステル(例、ポリ(エチレンテレフタレート))、ポリイミドフィルム(例、DuPont社のKaglon)、酢酸セルロース及びエチルセルロースが含まれる。基材は、紙、ティロン、レーヨン、ガラスもしくはセラミックなどの天然材料もしくは合成材料の熱で形成した繊維であってもよいし、また天然繊維もしくは合成繊維またはこれらの配合物によるエアレードウェブなどの不織布であってもよい。さらに、適切な基材を、金属、金属化ポリマーフィルムまたはセラミックシート材料から形成させてもよい。P S A塗布シート材料は、P S A組成物と共に利用されることが慣例的に知られているいずれの製品の態様でも、例えばラベル、テープ、トランスファータープ(少なくとも1種のレリースライナー上にP S Aが担持されているフィルムから成る)、覆紙、カバー、マスキングインデックス、等をとることができる。ブライマーを使用してもよいが、必ずしもいつも必要なわけではない。

#### 試験法

##### 剥離接着力

剥離接着力は、被覆柔軟性シート材を試験用支持体から特別な角度及び剥離速度で剥離する際に要する力である。実施例では、この

力を1デシメートル(1dm)幅の被覆シート当たりのニュートンで表示する。手順は以下のとおりである。

試験すべき接着剤を塗布したシートの幅0.127 dmのストリップを、少なくとも1.27 dm幅の紙の試験用支持体の水平面にしっかりと接触させる。2 kgの硬質ゴムローラーを各方向で8回通過させてストリップを適用する。試験用支持体と試験用ストリップとの間に空気泡が捕捉された場合には、その試験は廃棄する。被覆ストリップの自由端を二つ折りにし、剥離角度が約180°になるようにする。その自由端を接着剤試験機のロードセルに取り付ける。紙の試験用支持体を、0.5メートル/分の一定速度でロードセルから支持体を取り除くことができる1-マス 36-90度試験機のプレートに付着させる。ロールダウン後の保持時間を以下の表に記載する。テープをガラス面から剥離する際のスケールの読みをニュートンで記録する。

##### 符号及び商品名

AA: アクリル酸

ABP: 1-アクリロイル-オキシベンゾフェノン

ACM: アクリルアミド

ACN: アクリロニトリル

BAm: ビス(アクリリジンアミドまたは1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)ビス(2-メチルアジリジン))

EIOAc: 酢酸エチル

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

HMDI: ビス(4-イソシアナトヘキシル)メタン

HPMA: 3-ヒドロキシプロピルメタクリレート

IOA: イソオクチルアクリレート

ITAA: イタコン酸

ODA: オクタデシルアクリレート

ODMA: オクタデシルメタクリレート

TYZOR AA: E. I. du Pont de Nemours 社より市販されているアセチルアセトン触媒タン

VAZO (商品名) 84: E. I. du Pont de Nemours 社より市販されている2,2'-アゾビス(イソプロピロニトリル)

本明細書及び特許請求の範囲において記載されているパーセントは、特に断らない限り重量%を意味する。

##### 実施例1

スターターと、温度計と、攪拌器と、滴加漏斗と、サーモウォッチとを具備した500 mlの4口反応容器に、68グラムのIOAと、62グラムのODA (EIOAc中固形分48%)と、2グラムのアクリル酸と、107.5グラムの酢酸エチルと、0.2グラムのABPとを添加した。0.3グラムのVAZO (商品名) 84を10グラムの酢酸エチル中に含む溶液を滴加漏斗に加えた。次いで、反応容器中の溶液と滴加漏斗中の物質との両方をアルゴン(または窒素)でバブリングした。その後、反応容器中の溶液を攪拌しながら55℃に加熱して開始剤を添加した。約25時間後、98~99%の転化率が得られた。次いで、その混合物を溶液からGeorgia Pacific 社の20ポンドのボンドペーパーへ塗布し、65℃で10分間オープン乾燥した。オープン乾燥後のコーティング厚が約1.0ミルの検査片が得られた。そのコーティングをUV光(300ワット/2.5 cmの中圧水銀灯を具備したPPG UV処理機)の下を25メートル/分で3回通過させた。

次いで、この塗布紙を、剥離接着性試験で記載したように、1枚のコピー用紙に付着させた。次いで、1日及び1週間の保持期間後に試験用支持体からの試料の剥離接着性を測定した。

組成、成分の重量%及び試験結果を表1に報告する。

実施例2~4並びに比較例C-1及びC-2

実施例2~4並びに比較例C-1及びC-2を実施例1に記載した手順に従い調製した。それらの組成、成分の重量%及び試験結果を表1に報告する。

表1: 剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	紙	
			1日	1週間
1	IOA/ODA/AA/ABP	68/30/2/0.2	30.2	28.1
2	IOA/ODA/AA/ABP	58/30/4/0.2	49.9	52.8
C-1	IOA/ODA/AA/ABP	64/30/6/0.2	91.5	91.5
3	IOA/ODA/ITAA/ABP	58/30/2/0.2	26.9	21.2
4	IOA/ODA/ITAA/ABP	66/30/4/0.2	42.8	25.0
C-2	IOA/ODA/ITAA/ABP	64/30/6/0.2	51.4	51.5

試験結果は、本発明の組成物によって良好な剥離接着性が得られたことを示している。

##### 実施例5~10

実施例5~10では、多官能性アジリジンアミドの1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)ビス(2-メチルアジリジン)を基剤として使用することについて検討した。これらの実施例は、実施例1に記載した手順に従い調製したが、但し、ABPの代わりに多官能性アジリジンアミドを使用した。この多官能性アジリジンアミドは塗布工程段階に添加した。組成、成分の重量%及び試験結果を表2に報告する。

表2: 剥離接着力(N/dm)

例	組成	重量%	紙	
			1日	1週間
5	IOA/ODA/AA/BAm	68/30/2/0.05	53.0	77.1
6	IOA/ODA/AA/BAm	58/30/2/0.1	51.2	65.5
7	IOA/ODA/AA/BAm	68/30/2/0.15	27.3	54.3
8	IOA/ODA/AA/BAm	68/30/2/0.5	11.5	18.6
9	IOA/ODA/AA/BAm	68/30/2/0.75	5.17	9.79
10	IOA/ODA/AA/BAm	68/30/2/1.0	5.41	8.45

— 2 —





【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年5月9日(2000.5.9)

【公表番号】特表平7-502560

【公表日】平成7年3月16日(1995.3.16)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-511862

【国際特許分類第7版】

C09J 133/08 JDB  
7/02 J.W  
JKF

【FI】

C09J 133/08 JDB  
7/02 J.W  
JKF

特 許 補 正 書

平成11年11月27日

特許庁長官 岩 崎 康 典 殿

1. 事件の表示

平成5年特許第511862号

2. 補正をする者

名称 ミネソタ ダイエング インダストリアル・システムズ・オブ・アメリカ  
カンパニー

3. 代理人

住所 〒100-8423 東京都港区虎ノ門五丁目5番1号 虎ノ門37ビル  
本和特許法律事務所 電話 03-3479-1860

氏名 井國士(7781) 訂 章

4. 補正対象書類名

請求の範囲及び明細書

5. 補正の対象箇所

請求の範囲及び明細書

6. 補正の内容

(1) 図1の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第16頁下から17行目の「20ポンド」を「約2.1kg(20ポンド)」と補正する。

(3) 明細書第17頁下から18行目の「1.0(1kg)」を「約2.3kg(1.0(1kg))」と補正する。

7. 補正書類の日付

請求の範囲

1 通



補正の理由

1. 本発明において実質的に特許権を享受するアルキル系炭化水素類であって、

a) アルキル基の炭素原子数が12〜28個である高炭アルキルアクリレート12〜28炭数%、

b) アルキル基の炭素原子数が1〜12個である低炭アルキルアクリレート20〜30炭数%、

c) 前記高炭アルキルアクリレート及び前記低炭アルキルアクリレートと混合可能な少なくとも1種の樹脂モノマー、並びに

d) 実質的な塗膜中の移行を防止するための十分な粘着性を当該塗膜中に付与する成分の添加剤、

を含む、塗料、前記高炭アルキルアクリレートのアルキル基と前記低炭アルキルアクリレートのアルキル基とが同時に12個の炭素原子を有することはないことを特徴とする組成物を、

2. 本特許の少なくとも一つの主題上に従属的権利を有してなる従属的権利として記載して、前記特許権利構成物が、

a) アルキル基の炭素原子数が12〜28個である高炭アルキルアクリレート12〜28炭数%、

b) アルキル基の炭素原子数が1〜12個である低炭アルキルアクリレート20〜30炭数%、

c) 前記高炭アルキルアクリレート及び前記低炭アルキルアクリレートと混合可能な少なくとも1種の樹脂モノマー、並びに

d) 実質的な塗膜中の移行を防止するための十分な粘着性を当該塗膜中に付与する成分の添加剤、

を含む、塗料、前記高炭アルキルアクリレートのアルキル基と前記低炭アルキルアクリレートのアルキル基とが同時に12個の炭素原子を有することはないことを特徴とする組成物を塗膜シート材料、